# Obtención de un recubrimiento de TiAlN depositado por magnetrón de blanco mosaico en sustratos de WC

# Manufacturing of TiAlN coatings deposited by magnetron with mosaic target on WC substrates

**B.J. Gómez [a*], L. Rico [a], J. García Molleja [a,b]**

a Instituto de Física de Rosario – Universidad Nacional de Rosario – CONICET
27 de Febrero 210 bis – (S2000EZP) Rosario – Prov. Santa Fe – Argentina
b Yachay Tech University – School of Physical Sciences and Nanotechnology
(100119) Urcuquí – Ecuador

Recibido: 19/03/2016; aceptado: 16/06/2016

En este trabajo se depositó un recubrimiento de TiAlN sobre cuchillas de carburo de tungsteno (WC), mediante sputtering por magnetrón en modo reactivo. La novedad es el uso de un blanco mosaico (Ti-Al) diseñado especialmente para el caso. Imágenes de la superficie fueron tomadas mediante SEM. Se dedujo mediante los análisis con GIXRD que la estructura era la metaestable de würtzita y con EDS se apreció un déficit de Ti en la composición. Finalmente, mediante la técnica de rayado se determinó el alto nivel de adherencia de la capa de TiAlN, debido a la disipación de fracturas al haber depositado la capa en cuatro etapas.

*Palabras clave: blanco mosaico, compuesto ternario, TiAlN, cuchillas, propagación de fracturas.*

In this paper, tungsten carbide (WC) blades were covered with TiAlN thin films by reactive magnetron sputtering. The achieved improvement was the use of a mosaic target (Ti-Al) with a special design. Surface images were obtained with SEM. GIXRD showed that the structure was metastable (wurtize) and with EDS a low amount of Ti was detected in film composition. Finally, under scratch tests a good TiAlN adherence performance was determined, because of the fracture dissipation under this four-stage deposition procedure.

*Keywords: mosaic target, ternary compound, TiAlN, blades, crack propagation.*

## I. INTRODUCCIÓN

A día de hoy, la tecnología busca la manera de mejorar el rendimiento industrial para abaratar costes y conseguir una alta eficiencia en las tareas que se ejercen. La industria maderera utiliza cuchillas sometidas a exigentes condiciones de fricción que disminuyen su vida útil.

Un material frecuentemente utilizado para la fabricación de estas cuchillas en la industria es el carburo de tungsteno (WC).

El nitruro de titanio-aluminio (TiAlN) es un compuesto ternario metaestable basado en la red cúbica fcc del TiN con la presencia de átomos de Al de tipo sustitucional[1]. Debido al menor tamaño de los átomos de Al con respecto los de Ti, la red se deformará y contraerá[2]. El TiAlN goza de una altísima resistencia a la oxidación debido a la alúmina generada en la superficie del compuesto[3] y copia fácilmente las irregularidades presentes en el sustrato. También se caracteriza por una alta dureza y su bajo valor de fricción. Además, comparado con el TiN, este compuesto ternario es muy estable a altas temperaturas y posee bajas conductividades eléctrica y térmica. El TiAlN, cuando la concentración de Al es muy alta, puede tomar la estructura hexagonal hcp[4] en detrimento de la fcc, aumentando su resistencia a la oxidación[5].

La técnica de deposición mediante sputtering por magnetrón goza actualmente de una gran versatilidad, pudiendo obtenerse multitud de compuestos[6]. En su modo reactivo puede depositar incluso compuestos binarios[7]. Sin embargo, para depositar compuestos de tipo ternario (dos átomos metálicos y un átomo de gas reactivo) se necesitan dos magnetrones o el uso de blancos de composición mixta. Sin embargo, para este segundo caso, es vital que el blanco posea proporciones elementales bien definidas[8]. El uso de blancos de tipo *mosaico* intenta salvar dichas complicaciones mediante la colocación de fragmentos de diferentes metales que intenten compensar los efectos de sputtering preferencial[9].

En el presente trabajo se diseñó, mediante técnicas de simulación, y posteriormente se construyó un blanco mosaico, caracterizado por contener porciones distinguibles de Al y Ti. Con este, se depositaron películas delgadas de TiAlN, en cuatro etapas, sobre cuchillas de WC usadas en la industria maderera para

* *bgomez@ifir-conicet.gov.ar*

corte de troncos. Mediante diferentes técnicas de caracterización, tales como GIXRD, SEM, EDS y Scratch Test, se estudiaron las propiedades de adherencia y la estructura cristalina, datos vitales para una buena eficiencia y durabilidad que eliminen costes derivados de la interrupción del proceso y de la compra de recambios.

## II. DISEÑO DEL BLANCO MOSAICO

### Modelización mediante simulación

En primer lugar se diseñó un blanco para magnetrón con una configuración de *mosaico*. De esta manera se puede lograr la eyección de dos tipos de átomos metálicos: Ti y Al en el presente caso. Para ello, se recurrió al uso del software *SRIM 2008*[10] y se determinó en qué proporciones deben aparecer dichos componentes y asegurar así que el rendimiento de sputtering sea análogo tanto para el Ti como para el Al, compensando así los fenómenos de sputtering preferencial[11].

En el software, basado en el método de Monte Carlo, se simuló el impacto de 40000 iones de $Ar^+$ sobre una mezcla de Al-Ti en un rango de energías similar a los procesos de deposición típica[12,13]. Para el sputtering de Al y de Ti se estimaron energías entre 200-500 eV, de esta manera se asegura que el intervalo de tensiones en el que se puede trabajar sea amplio.

Utilizando una mezcla en la simulación de un 45 % de Al y un 55 % de Ti se logran rendimientos de sputtering muy parecidos en ambos metales. En la Tabla 1 se pueden apreciar los rendimientos para cuatro valores de energía de impacto del ion de argón.

TABLA 1: RENDIMIENTOS DE SPUTTERING (EN ÁTOMOS EYECTADOS POR ION INCIDENTE) DEL AL Y DEL TI A DIFERENTES ENERGÍAS DE IMPLANTACIÓN DEL $AR^+$.

| Blanco | Y @ 200 eV | Y @ 300 eV | Y @ 400 eV | Y @ 500 eV |
|---|---|---|---|---|
| Al | 0,2027 | 0,2861 | 0,3520 | 0,4052 |
| Ti | 0,2005 | 0,2837 | 0,3573 | 0,4107 |

Según estos cálculos, para energías de bombardeo de 200 eV se tendrían porcentajes de eyección muy similares: 50,3 % de Al frente a 49,7 % de Ti. En cambio, para una energía de 500 eV se invertirían dichos porcentajes para los metales usados.

Es necesario mencionar que con *SRIM 2008* se obtiene también la energía cinética por átomo eyectado. Para cada caso de energía de bombardeo de $Ar^+$ se tiene que la energía cinética con la que sale del blanco un átomo de titanio es el doble que la energía cinética con la que queda eyectado un átomo de aluminio.

### Construcción del blanco mosaico

Se construyó el blanco mosaico, respetando los porcentajes de cada metal establecidos mediante la simulación, para asegurar la estequiometría deseada en el recubrimiento.

Se construyeron seis piezas en forma de sector circular: tres de Ti con un ángulo de 66º y otras tres de Al con un ángulo de 54º. Dichas piezas quedarán alternadas, como queda indicado en la Fig.1. El uso de estos ángulos se ajustó a los porcentajes de cada material determinados mediante simulación para asegurar un mismo rendimiento de sputtering. El tamaño del blanco es el correspondiente al de los magnetrones disponibles en laboratorio, su superficie fue de 8 $cm^2$ y su espesor de 6 mm.

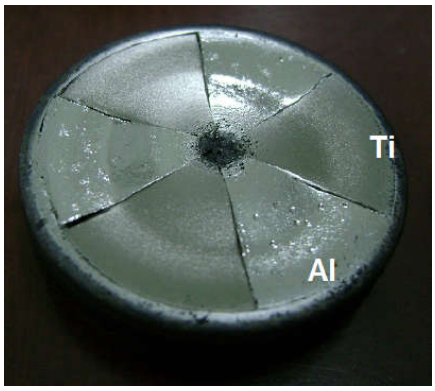



*Figura 1. Imagen del blanco mosaico construido según las proporciones determinadas mediante simulación. Se alternan tres piezas de Ti (ángulo de 66º) con otras tres de Al (ángulo de 54º).*

## III. MÉTODOS

### Protocolo de deposición

Las cuchillas de WC empleadas fueron donadas por una empresa maderera localizada en Rafaela (Santa Fe, Argentina). Las dimensiones de estas fueron de 12 × 50 $mm^2$, presentando rugosidad a simple vista. Dichas cuchillas se limpiaron mediante un baño ultrasónico con alcohol isopropílico durante 4 min.

El reactor de deposición de 94 L de capacidad fue evacuado con una bomba difusora hasta un vacío base de $2{,}6 \times 10^{-6}$ Torr, seguido de varias purgas con Ar de alta pureza. El blanco mosaico se limpió mediante una descarga de Ar-$H_2$ a 41 mTorr durante 10 min, seguido de otros 10 min de pre-sputtering con las condiciones de deposición. Se usó un obturador para evitar la contaminación de las probetas.

Las cuchillas fueron nuevamente limpiadas polarizándolas a una tensión de 3,1 kV con una corriente de 10 mA durante 30 min en una atmósfera de Ar a 9,44 mTorr. Luego, se retiró el obturador bajo las condiciones de trabajo: mezcla de 50 % de Ar y 50 % de $N_2$, distancia blanco-sustrato de 7,0 cm, 12 horas de deposición, densidad de potencia de 6,69 $W/cm^2$. El recubrimiento se depositó sobre las 4 cuchillas simultáneamente. Con el fin de asegurar la uniformidad del recubrimiento en las muestras, el procedimiento se realizó en cuatro etapas. En cada etapa, tras 3 h de

deposición, se rotó manualmente la ubicación de cada una de las muestras en el portamuestras, para que todas estuvieran una vez en cada una de las cuatro posiciones posibles. Esto fue necesario, debido a las limitaciones geométricas del reactor de deposición y a la distribución angular de material eyectado por el magnetrón. La presión de trabajo durante las cuatro etapas fue de 9 – 29 mTorr. Esta variación de presión no tuvo efectos relevantes en cuanto a la morfología esperada en cada etapa, puesto que el camino libre medio siempre fue menor que la distancia blanco-sustrato[14], por lo que la cinética de crecimiento no se vio alterada.

Para evitar la destrucción de una nueva etapa depositada se evitó la limpieza indicada para la superficie del WC, hecha esta para fomentar la adherencia del primer estrato a la superficie del sustrato. A cambio, se mantuvieron los procesos de acondicionamiento para el blanco del magnetrón y para eliminar cualquier impureza de las probetas durante la apertura de la cámara se limpió la superficie de la capa de TiAlN con nitrógeno seco antes de recolocar la cuchilla en el reactor.

### Técnicas de caracterización

Para determinar la estructura cristalina se recurre al uso de GIXRD (Difracción de Rayos X en Incidencia Rasante) con un dispositivo PHILIPS X'Pert con radiación de Cu Kα a 40 kV y 30 mA, 2º de incidencia, barrido 2θ entre 20 y 80º, 1 s de tiempo de adquisición por paso y paso de 0,03º.

La morfología de la capa depositada se conoce mediante SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) con un dispositivo FEI Quanta 200F EDAX con una corriente de filamento de 238 μA.

La composición elemental se lleva a cabo mediante EDS (Espectroscopia de rayos X Dispersiva en la Energía) a una tensión de 30 kV. Estos datos se obtienen en el mismo dispositivo SEM.

Las propiedades de adherencia se conocen mediante la técnica de Scratch Test (Técnica de Rayado) con un dispositivo ST-TEER 30 sin pendiente añadida y con un micrómetro que determinaba valores de carga entre 1 y 50 N. El surco generado se analizó mediante Microscopía Óptica.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig.2 puede apreciarse claramente que el recubrimiento de TiAlN copia las imperfecciones del sustrato de WC. Se aprecia un color marrón oscuro mate y que la deposición se dio de manera homogénea, confirmando la bondad del protocolo de deposición elegido.

*Figura 2. Fotografía de una cuchilla de WC previa a la deposición de TiAlN (izquierda) y tras la deposición (derecha).*

### Estructura cristalina del TiAlN

Mediante GIXRD se puede determinar tanto la estructura cristalina del sustrato como de la capa delgada de TiAlN[15]. En la Fig.3 se destaca que tanto el WC (trazo negro) como el compuesto de TiAlN (trazo rojo) poseen una estructura cristalina de tipo hcp.

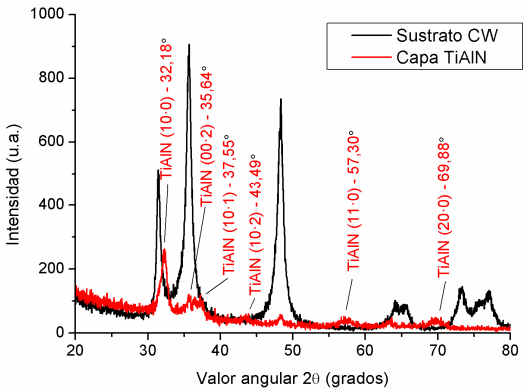



*Figura 3. GIXRD a 2º del sustrato de WC (trazo negro) y de la capa de TiAlN (trazo rojo). Se identifican los picos de difracción del TiAlN, así como su posición angular.*

Es necesario mencionar que tal estructura cristalina para el TiAlN no es la fase estable encontrada en la literatura[2], sino su metaestable[4,16]. Según esto, el modo de nucleación de la capa delgada se dio a partir de una estructura de AlN con átomos de Ti de tipo sustitucional. En los difractogramas se pueden identificar picos correspondientes al TiO, aunque dichas posiciones coinciden con las del WC. Mediante EDS (ver más abajo en la subsección correspondiente a *Composición Elemental*) se confirma la prevalencia de Al para la formación de esta estructura metaestable. Además, por los resultados de EDS, se infiere la presencia de TiO cristalino en el recubrimiento.

A partir de la Ley de Bragg se pueden determinar los parámetros de red de la estructura de TiAlN: a = 3,2090

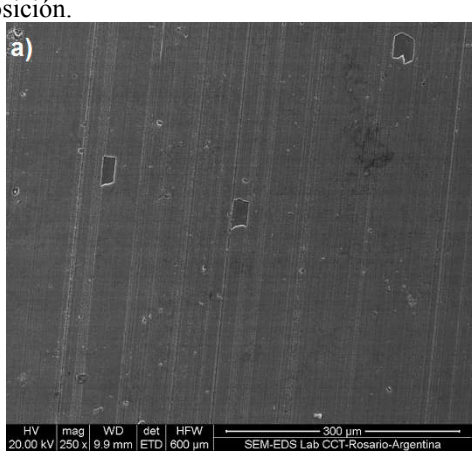
Å y c = 5,0341 Å. Hay que mencionar que se aprecia una textura en el plano (10·0), que copia la textura del sustrato de WC. Comparando con los parámetros de red del sustrato (a = 2,9105 Å, c = 2,8411 Å) el desajuste entre película y sustrato alcanza el 10,26 %.

### Morfología de la capa de TiAlN

Utilizando SEM es posible analizar la morfología de la capa depositada de TiAlN. Los análisis muestran una capa generalmente lisa aunque se puede observar que se copian las formas características del sustrato. Esto puede ser un indicio de una capa de TiAlN de poco espesor[17].

Ahora bien, en la Fig.3 se puede identificar que la señal del pico (10·1) del WC, localizado en 2θ = 48,302º, disminuye en gran medida su intensidad tras la deposición de la capa de TiAlN y el efecto de atenuación. Ajustando funciones voigtianas es posible conocer la intensidad antes y después de la deposición del recubrimiento. Si, además, se conoce la densidad de del recubrimiento (ver la subsección de *Composición Elemental*), el camino de entrada y salida del rayo y se estima un coeficiente másico de absorción[15] se tiene que el espesor del recubrimiento es aproximadamente 3,08 μm.

En la Fig.4a se muestra la imagen SEM superficial. Se aprecian zonas de descamado aunque estas no muestran el sustrato de WC, sino el estrato de TiAlN inmediatamente inferior al despegado (en la Fig.4b puede verse un detalle del descamado). Esto puede ser un indicativo sobre las bondades de realizar la deposición en cuatro etapas: la capa más externa será la que soporte todo el trabajo y las tensiones residuales, evitando la propagación de fracturas a las capas más internas[18]. Como comparación, en la Fig.4c se muestra una imagen SEM donde se retiró manualmente todo el recubrimiento de TiAlN. Puede observarse el sustrato de WC (en el centro y de un color más claro) rodeado por cuatro terrazas, cada una correspondiente a cada etapa de deposición.



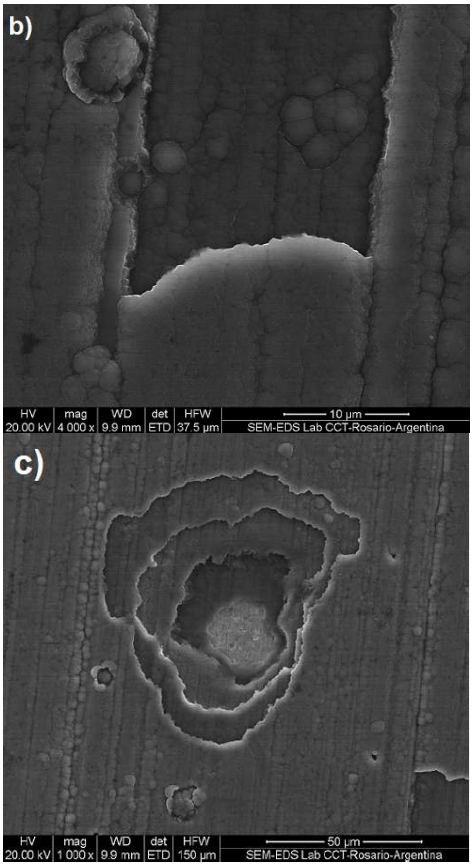




*Figura 4. Imágenes SEM tomadas a 20 kV de la superficie de la capa de TiAlN. Con una magnificación de 250× se muestra la superficie (a) y con 4000× se detalla una zona de descamado superficial (b). Obsérvese que no se identifica un patrón en forma de escalera, tal y como se muestra en (c) con 1000×, luego puede asegurarse que sólo se desprendió parte del sustrato más externo, no los sustratos inferiores.*

Un estudio de la Fig. 4a confirma que las zonas más grandes de descamado tienen una superficie de aproximadamente 19×33 $\mu m^2$, mientras que la superficie promedio de descamado es un 0,7 % con respecto la superficie total analizada mediante SEM. Esto indica que no fue generalizada la pérdida del estrato superior de TiAlN.

### Composición elemental

Para clarificar la aparición de la estructura cristalina determinada mediante difracción de rayos X, la composición elemental fue medida mediante EDS superficial. La energía de los electrones fue de 30 kV, lo que asegura que la zona sondeada fue profunda, alrededor de 5,4 μm según los cálculos de rango de penetración de los electrones, los cuales fueron determinados por la base de datos ESTAR, perteneciente al NIST[19].

El porcentaje elemental fue el siguiente: Titanio 13,87 %, Aluminio 33,26 %, Nitrógeno 34,08 %, Oxígeno 18,61 % y Tungsteno 0,18 %.

El oxígeno puede ser considerado como contaminante superficial[20] tras el contacto de la muestra con la atmósfera. Es más, el proceso de apertura de la

cámara entre deposiciones de los diferentes estratos pudo llevar a un recubrimiento de O en las interfaces, promoviendo la aparición de TiO. Es necesario mencionar que se obtuvo un porcentaje de Ti por debajo de lo esperado, mientras que las cantidades de Al y N son casi idénticas. Por otro lado, las trazas de W se deben a la gran profundidad de sondeo. En resumen, la capa de TiAlN posee la siguiente composición: $(Ti_{0,30}Al_{0,70})_{0,58}N_{0,42}$.

Si bien el blanco mosaico se construyó pretendiendo que fuese eyectada la misma cantidad de Al que de Ti esta proporción no se mantuvo en la muestra. El porcentaje utilizado de $N_2$ en la mezcla y su cinética pudieron afectar dichas proporciones[16]. Tampoco en este caso se puede descartar la presencia de oxígeno durante el crecimiento de la capa y su afinidad con el Ti, hipótesis apoyada por la presencia de compuestos cristalinos de TiO observados mediante rayos X. Según Liu *et al.*[20], si el oxígeno procedente de las cristalitas de TiO se difunde hacia la estructura de TiAlN, este actuaría como compuesto sustitucional, en detrimento del N. Sin embargo, dicha presencia no afecta a la estequiometria original (átomos metálicos con respecto átomos reactivos)[20] ni a la estructura cristalina que se alcanza, aunque sí modificaría la textura esperada. Es más, observando el porcentaje de oxígeno en el recubrimiento, se espera que los valores de dureza sean parecidos a los del TiAlN sin la presencia de este oxígeno contaminante[21]. Quedaría para futuros estudios la comprobación de este efecto bajo las condiciones de deposición que se muestran en el presente artículo.

Por otro lado, gracias a los datos sobre la cantidad de Ti y Al presente en la capa de TiAlN se pudo identificar la densidad del recubrimiento[22]: 4,09 g/cm$^3$. Utilizando el software de CXRO[23] se pudo conocer la longitud de atenuación (profundidad en la cual la intensidad inicial se redujo un factor *e*) de los rayos X a 2° de incidencia en este material. Dicho valor fue de 0,76 μm, que equivale a un 25 % del espesor total del recubrimiento. Sin embargo, es necesario mencionar que incluso bajo estas condiciones existieron fotones X que lograron llegar hasta el sustrato de WC y provocar efectos de difracción. Esto determina que todos los estratos estuvieron involucrados en la formación de la señal de difracción que se representó en la Fig.3 (trazo rojo). Debido a que en dicho difractograma se distinguen con claridad los picos agudos de difracción del TiAlN puede decirse que los cuatro estratos tienen una estructura idéntica. Se repitió el análisis con rayos X bajo un ángulo de incidencia a 5º (longitud de atenuación de 1,70 μm), observando la misma estructura cristalina que antes pero con una intensidad mucho menor debido a que aumenta la señal debida a la estructura del WC en relación a la del TiAlN.

## Adherencia al sustrato

Con la técnica de Scratch Test se analizaron las propiedades adhesivas del recubrimiento TiAlN con la cuchilla de WC. Este enfoque está motivado debido a los requerimientos de durabilidad del recubrimiento en las cuchillas de WC en un intento de alargar su vida útil. Sin embargo, quedará para futuro trabajo determinar la dureza del recubrimiento obtenido. En principio, y siguiendo el estudio de A. Hörling *et al.*[24], se espera para láminas de TiAlN con alta proporción de Al (como en el presente caso) una dureza de 33 GPa, aproximadamente.

En primer lugar se llevó a cabo un estudio cualitativo mediante el uso de cinta adhesiva. No se observaron, a simple vista, signos de decapado ni la rotura parcial de la capa de TiAlN. Luego la cuchilla se sometió al estudio de Scratch Test obteniendo un surco recto, sin desviaciones y sin la presencia de elementos extraños. La longitud del surco fue de 1,29 cm y la carga inicial y final varió entre 1,1 y 50 N.

Debido a la configuración del dispositivo utilizado se puede hacer una correlación entre distancia recorrida y carga aplicada. Esto permite determinar cuándo se dan los fenómenos de rayado más relevantes.

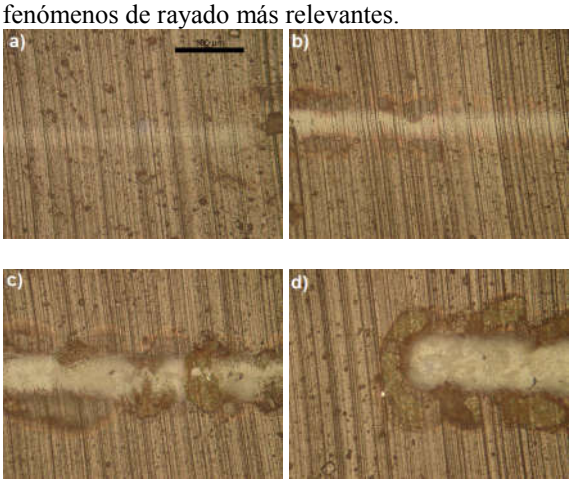



*Figura 5. Imágenes mediante microscopio óptico del surco de 1,29 cm creado mediante Scratch Test al aplicar, mediante un aumento lineal, cargas entre 1,1 y 50 N. La barra de escala de 100 μm se aplica a todas las figuras. Se puede observar el comienzo de la prueba (a), la zona del comienzo de delaminado lateral, $Lc_1$ (b), la zona de inicios de fallos adhesivos, $Lc_2$ (c) y el final del trayecto (d).*

En la Fig. 5 se muestran las zonas más relevantes del proceso de rayado. La parte a) de la figura muestra el inicio del proceso de rayado, no evidenciándose ninguna perturbación.

En la parte b) de la figura se detecta el comienzo de grietas laterales y deformación de la capa de TiAlN[25], situación conocida como $Lc_1$[26]. En este caso $Lc_1$ = 22,58 N. Por otro lado, en la figura c ($Lc_2$ = 30,41 N) mostramos el único lugar de todo el surco en el que se observa un desprendimiento de la película, es decir, que en el resto del surco no se aprecia descamado en el surco, sino severa deformación en los bordes (o sea, condición $Lc_1$). Esto es debido a que en ese punto sólo se perdió la primera de las cuatro capas en las que constó la deposición de TiAlN, revelando las buenas propiedades que presenta este protocolo de deposición: las interfaces entre una capa y otra actúan como barrera

para la propagación de fracturas y alivian mejor los esfuerzos de trabajo. Esto parece compensar la degradación de propiedades detectada por algunos autores[27,28].

Más allá de esta carga no se vuelve a observar la condición $Lc_2$, luego se puede afirmar que los cuatro estratos siguen adheridos, pero severamente deformados. Es importante notar que las rayas características del sustrato desaparecen por la mencionada deformación. Sin embargo, de ahí hasta el final del proceso de caracterización, visible en la Fig. 5 parte d, no se observa la situación $Lc_3$, que representa el despegado masivo de la película del sustrato. Si bien deberían estudiarse las cuchillas bajo cargas más intensas, estos datos son prometedores a la hora de asegurar buena adherencia del recubrimiento y que sea útil para la función de corte de madera.

## V. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se diseñó y construyó un blanco mosaico de Ti y Al para magnetrón con la finalidad de depositar el compuesto ternario TiAlN mediante sputtering reactivo. El sustrato elegido fueron cuchillas de WC usadas en la industria maderera y se implementó la deposición de capas en cuatro etapas.

Se determinó una estructura hexagonal de la capa de TiAlN con una textura (10·0). Además, el espesor total no fue suficiente como para borrar las características onduladas del sustrato, aunque se presenta compacta y con pocos defectos, ya que el espesor total del recubrimiento fue de 3,08 µm, aproximadamente. Por otro lado, solo se observaron desprendimientos en la capa más externa, indicando que la deposición en cuatro etapas es positiva. EDS indicó una alta proporción de oxígeno superficial y, ante la presencia de difracciones de picos correspondientes a TiO, se piensa que también existió presencia de este contaminante durante la fabricación de las capas. Esto puede explicar la disminución de Ti en la estructura y la estructura würtzítica observada. Finalmente, las pruebas de Scratch Test atestiguan que si bien se da a bajas cargas descamado, la adherencia de la película al sustrato es muy buena, reforzando la idea de que depositar en cuatro etapas fomenta las barreras contra fracturas y esfuerzos en deformaciones.

Dichas conclusiones ameritan estudios a futuro para profundizar en la comprensión del comportamiento de dicho recubrimiento de TiAlN ante las mencionadas situaciones de corte de madera. Por ejemplo, análisis de dureza y resistencia al desgaste podrían traer más conocimiento, al igual que estudios transversales para conocer las características de las interfaces entre estratos, así como la composición elemental de estos.

## VI. AGRADECIMIENTOS

Trabajo auspiciado y financiado por el PICT-BID-2008-0374 y PICT 2013-0544 de la ANPCyT (Argentina), así como por el Conicet (Argentina). Université de Nantes (Francia) y su laboratorio mixto de investigación CEISAM (Chimie et Interdisciplinarité: Synthèse, Analyse et Modélisation) también ameritan nuestro agradecimiento.

Los autores agradecen profundamente la colaboración por parte de los doctores R.E. Bolmaro y J.N. Feugeas en cuanto a las importantes aportaciones para la construcción del blanco mosaico. También se agradece la gran labor de D.G. Castellani en la fabricación del mencionado dispositivo y la ayuda de J.M. Bürgi y J.M. Cruceño durante las caracterizaciones.

## VII. REFERENCIAS

1 - Prengel, H.G., Santhanam A.T., Penich R.M., Jindal P.C., Wendt K.H., Surf. Coat. Technol., **94-95**, 597-602 (1997).

2 - Yoon, J.S., Lee, H.Y., Han, J.G., Yang, S.H., Musil, J., Surf. Coat. Technol., **142-144**, 596-602 (2001).

3 - Katahira, K., Watanabe, Y., Ohmori, H., Kato, T., Int. J. Mach. Tool Manu., **42**, 1307-1313 (2002).

4 - Jeong, J.J., Hwang, S.K., Lee, C.M., Surf. Coat. Technol., **151-152**, 82-85 (2002).

5 - Erkens, G., Cremer, R., Hamoudi, T., Bouzakis, K.-D., Mirisidis, I., Hadjiyiannis, S., Skordaris, G., Asimakopoulos, A., Kombogiannis, S., Anastopoulos, J., Efstathiou, K., Surf. Coat. Technol., **177-178**, 727-734 (2004).

6 - Chan, M.-H., Lu, F.-H., Thin Solid Films, **517**, 5006-5009 (2009).

7 - Cheng, H., Sun, Y., Zhang, J.X., Zhang, Y.B., Yuan, S., Hing, P., J. Cryst. Growth, **254**, 46-54 (2003).

8 - Ho, K.K., Carman, G.P., Thin Solid Films, **370**, 18-29 (2000).

9 - Ishida, A., Sato, M., Miyazaki, S., Mater. Sci. Eng. A, **273-275**, 754-757 (1999).

10 - Ziegler, J.F., Ziegler, M.D. and Biersack, J.P. in "The Stopping of Ions in Matter (SRIM)", http://www.srim.org (2006).

11 - Feldman, L.C., and Mayer, J.W. in "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", Ed. North Holland (1986).

12 - García Molleja, J., Gómez, B.J., Ferrón, J., Gautron, E., Bürgi, J., Abdallah, B., Djouadi, M.-A., Feugeas, J., Jouan, P.-Y., Eur. Phys. J. Appl. Phys., **64**, 20302 (2013).

13 - García Molleja, J., Gómez, B.J., Revista EPN, **36**, 94-100 (2015).

14 - Chen, Y., Wang, R., Wang, B., Xing, T., Song, X., Zhu, M., Yan, H., J. Cryst. Growth, **283**, 315-319 (2005).

15 - Birkholz, M. in "Thin Films Analysis by X-Ray Scattering", Ed. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA (2006).

16 - Chakrabarti, K., Jeong, J.J., Hwang, S.K., Yoo, Y.C., Lee, C.M., Thin Solid Films, **406**, 159-163 (2002).

17 - Kim, G.-S., Lee, S.-Y., Hahn, J.-H., Surf. Coat. Technol., **193**, 213-218 (2005).

18 - Cheng, G.-A., Han, D.-Y., Liang, C.-L., Wu, X.-L., Zheng, R.-T., Surf. Coat. Technol., **228**, S328-S330 (2013).

19 - ESTAR database, NIST (consultado en marzo 2016): http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/method.html

20 - Liu, Y., Dong, Y., Zhao, W., Li, G., Int. J. Refract. Met. H., **25**, 271-274 (2007).

21 - Chim, Y.C., Ding, X.Z., Zeng, X.T., Zhang, S., Thin Solid Films, **517**, 4845-4849 (2009).

22 - Rasmussen, I.L., "Optical monitoring and X-ray absorption spectroscopy for studies of wear on thin films", Tesis doctoral, Universidad de Copenhage (Dinamarca, 2010).

23 - X-Ray attenuation length, CXRO (consultado en abril de 2016): http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

24 - Hörling, A., Hultman, L., Odén, M., Sjölén, J., Karlsson L., Surf. Coat. Technol., **191**, 384-392 (2005).

25 - Raveh, A., Weiss, M., Pinkas, M., Rosen, D.Z., Kimmel, G., Surf. Coat. Technol., **114**, 269-277 (1999).

26 - Dobrzanski, L.A., Polok, M., Panjan, P., Bugliosi, S., Adamiak, M., J. Mater. Process. Technol, **155-156**, 1995-2001 (2004).

27 - Mo, J.L., Zhu, M.H., Lei, B., Leng, Y.X., Huang, N., Wear, **263**, 1423-1429 (2007).

28 - Zhou, T., Nie, P., Cai, X., Chu, P.K., Vacuum, **83**, 1057-1059 (2009).